

① BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

② Offenlegungsschrift  
⑩ DE 42 01 129 A 1

⑤ Int. Cl. B:  
H 05 K 3/24  
H 05 K 1/11  
// H 05 K 1/09, 3/34,  
C 23 C 18/44

⑪ Aktenzeichen: P 42 01 129.9  
⑫ Anmeldetag: 17. 1. 92  
⑬ Offenlegungstag: 23. 7. 92

DE 42 01 129 A 1

⑭ Unionspriorität: ⑮ ⑯ ⑰  
18.01.91 JP 76132/91

⑱ Anmelder:  
Ishihara Chemical Co., Ltd., Kobe, Hyogo, JP

⑲ Vertreter:  
Dannenberg, G., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Weinhold, P., Dipl.-Chem. Dr., 8000 München; Gudel,  
D., Dr. phil.; Schubert, S., Dipl.-Ing., 6000 Frankfurt;  
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., Pat.-Anwälte, 8000  
München

⑳ Erfinder:  
Haga, Masaki, Kobe, Hyogo, JP; Uchida, Ei,  
Amagasaki, Hyogo, JP; Nawafune, Hidemi,  
Takatsuki, Osaka, JP; Mizumoto, Shozo, Kobe,  
Hyogo, JP

㉑ Verdrahtungsplatten und Verfahren zur Herstellung derselben

㉒ Beschrieben wird eine Verdrahtungsplatte mit einem  
Kupfer-Leiterschaltkreis, die einen Palladiumüberzug auf-  
weist, der durch Plattierung von wenigstens den Kupfer-  
teilen, die für die Montage durch Lötung von Elementen darauf  
vorgesehen sind, hergestellt wurde. Verfahren zur Herstel-  
lung dieser Verdrahtungsplatte werden ebenfalls beschrie-  
ben.

*Prüfung beantragt  
Feb. 93*

*H. H. H. H. H.*

DE 42 01 129 A 1

## DE 42 01 129 A1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Verdrahtungsplatten (printed wiring boards) und Verfahren zur Herstellung derselben.

- 5 Mit dem in jüngster Zeit erzielten Fortschritt auf dem Gebiet der Oberflächenaufbautechnik ist es möglich geworden, Komponenten auf beiden Seiten von gedruckten Schaltplatten (Verdrahtungsplatten) zu befestigen. Verdrahtungsplatten mit einer hohen Befestigungsdichte sind jetzt weit verbreitet.

- Auf doppelseitigen Verdrahtungsplatten vom Oberflächenmontage-Typ werden die Komponenten mit Hilfe verschiedener Verfahren befestigt. Herkömmliche Verfahren schließen ein ein Verfahren, bei dem einige Chip-  
10 teile durch Schmelzlötung auf der Vorderseite der Platte befestigt werden und andere Chipteile durch Schmelzlötung auf der Rückseite befestigt werden und diskrete Teile durch Schmelzlötung auf der Schalttafel befestigt werden, und ein Verfahren, bei dem einige Chipteile durch Schmelzlötung auf der Vorderseite der Platte befestigt werden und andere Chipkomponenten temporär mit einem Klebstoff an der Rückseite befestigt und durch Schmelzlötung zusammen mit diskreten Teilen darauf befestigt werden. Bei diesen Verfahren wird eine  
15 Verdrahtungsplatte zwecks Lötung oder Wärmebehandlung der Klebstoffe mehrere Male Wärme ausgesetzt, wodurch das Kupfer des Leitungsschaltkreises auf der Platte oxidiert wird, was zu einer nicht zufriedenstellenden Lötverbindung der elektronischen Teile und des Schaltkreises führt.

- Um einen derartigen Nachteil zu vermeiden, wird die Platte z. B. mit einem "Preflux" (Vor-Flußmittel) oberflächenbehandelt. Diese Behandlung wird bewerkstelligt, indem man ein "Preflux", das ein Kolophoniumharz oder dgl. umfaßt, auf die Kupferoberfläche der Platte aufträgt, um einen Korrosionsschutzüberzug auf der Kupfer-  
20 schaltkreislfläche zu bilden. Die "Preflux"-Behandlung weist jedoch den Nachteil auf, daß wenn eine Wärmebehandlung zwecks Schmelzlötung oder dgl. mehrere Male durchgeführt wird, die "Preflux"-Beschichtung der Wärme ausgesetzt und unfähig wird, die Kupferoberfläche geeignet zu schützen, was in einer verschlechterten Lötbarkeit der Kupferoberfläche und einer schlechteren Reinigungsfähigkeit nach dem Löten resultiert.

- Es gibt auch ein Lötmetallbeschichtungsverfahren, bei dem Lötmetall auf die Kupferschaltkreislfläche der Platte aufgetragen wird, um darauf einen Korrosionsschutzüberzug zu bilden. Dieses Verfahren hat jedoch  
25 Nachteile. Das Verfahren führt zu einem merklich unebenen Lötmetallüberzug auf der Oberfläche des Kupferschaltkreises, was zu einer instabilen Befestigung von Komponenten führt. Weiter wird bei diesem Verfahren ein Überschuß an Lötmetall abgeschieden, was in der Neigung, im Falle einer dichten Anordnung der Verdrahtung eine Lötmetallbrücke zu bilden, resultiert. Weiterhin wird bei diesem Verfahren die Platte gewellt oder verdreht, was eine automatische Befestigung von Teilen schwierig macht und nicht selten wird dabei eine Verstopfung von  
30 Löchern mit Lötmetall beobachtet, was das Einsetzen von Teilen erschwert.

- Um die obigen Probleme des Standes der Technik zu überwinden, wurde zum Zwecke der Entwicklung eines optimalen Verfahrens zum Schutz des Kupferschaltkreises auf einer doppelseitigen Verdrahtungsplatte vom  
35 Oberflächenmontage-Typ eine extensive Forschung betrieben. Diese Forschung führte zu den folgenden Ergebnissen.

- Wenn Palladium durch Plattieren auf den Kupferabschnitten, auf denen Teile durch Löten befestigt werden, abgeschieden wird, werden die mit Palladium plattierten Kupferabschnitte beim Erwärmen am wenigsten in ihrer Lötbarkeit beeinträchtigt und zeigen eine ausgezeichnete Gleichmäßigkeit der Dicke des Schutzüberzugs,  
40 was zu guten Montageeigenschaften führt und die Wahrscheinlichkeit der Bildung einer Lötmetallbrücke gering werden läßt. Demgemäß ist die erhaltene Verdrahtung insbesondere für hohe Montagedichten sehr nützlich. Die vorliegende Erfindung beruht auf dieser neuen Erkenntnis.

Die vorliegende Erfindung stellt bereit:

1. eine Verdrahtungsplatte mit einem gebildeten Palladiumüberzug auf mehreren Kupfer-Leiterschaltkreisen, die einen durch Plattieren  
45 gebildeten Palladiumüberzug auf wenigstens den Kupferabschnitten, die für die Auflötung von Elementen darauf bestimmt sind, aufweisen;
2. ein Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte, umfassend das Auftragen eines Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferabschnitten der Platte, die einen oder mehrere Kupfer-Leiterschaltkreise mit einem auf den Schaltkreisen gebildeten Lötresistmuster aufweist;
3. ein Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte, umfassend die Schritte (i) des Auftragens eines  
50 Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferabschnitten der Platte, die einen oder mehrere Kupfer-Leiterschaltkreise aufweist, und (ii) der fakultativen Bildung eines Lötresistmusters;
4. ein Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte durch ein Musterplattierungsverfahren oder ein semi-additives Verfahren, wobei das Verfahren umfaßt die Stufen (i) der Bildung eines Kupfermusters durch Elektro-Kupferplattierung, (ii) der Auftragung eines Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung  
55 oder Elektro-Palladiumplattierung auf den Musterteilen aus Kupfer, (iii) der Entfernung des Resists für die Plattierung, (iv) der Ätzung des zu entfernenden Kupfers und (v) der fakultativen Bildung eines Lötresistmusters.

- Die erfindungsgemäßen Verdrahtungsplatten weisen einen oder mehrere Leiterschaltkreise aus Kupfer auf, auf denen durch Plattierung auf wenigstens den Kupferteilen, die für die Auflötung von Elementen vorgesehen  
60 sind, ein Palladiumüberzug erzeugt worden ist. Ein Palladiumüberzug kann z. B. durch die folgenden Verfahren auf den Kupferteilen erzeugt werden.

Ein erstes Verfahren umfaßt die Auftragung eines Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferteilen der mit einem Kupfer-Leiterschaltkreis versehenen Platte.

- Die Arten von Platten, die für dieses Verfahren geeignet sind, sind nicht speziell beschränkt, solange sie nur Leiterschaltkreise aus Kupfer aufweisen. Geeignete Basismaterialien schließen z. B. die verschiedenartigen  
65 Materialien ein, die herkömmlicherweise verwendet werden und können irgendwelche Materialien sein, wie z. B. Epoxyharze auf Glasfaserbasis, phenolharze auf Papierbasis und Epoxyharze auf Papierbasis. Die Verfahren zur Herstellung von Leiterschaltkreisen auf dem Basismaterial sind nicht speziell beschränkt. Geeignet in diesem

DE 42 01 129 A1

Verfahren sind Leitterschaltkreise, die durch irgendein herkömmliches Verfahren, wie z. B. ein Flachengalvanisierungsverfahren, ein Musterplattierungsverfahren, ein semi-additives Verfahren, ein voll-additives Verfahren, ein teilweise additives Verfahren usw. hergestellt wurden. Die Art und Weise der Montage von Elementen auf der Platte ist nicht speziell beschränkt und schließt die Montage auf einer Seite, die Montage auf beiden Seiten und die Montage auf mehrschichtigen Platten ein. Unter diesen Montagetypen werden diejenigen bevorzugt, die eine wiederholte Lötung beinhalten, wie z. B. diejenigen mit einer zweiseitigen Platte vom Oberflächenmontage-Typ.

Es gibt keine spezielle Beschränkung hinsichtlich der Arten der stromfreien Palladiumplattierlösungen zur Verwendung im vorliegenden Verfahren. Geeignete stromlose Palladiumplattierlösungen können irgendeine derjenigen sein, die herkömmlicherweise verwendet werden und schließen insbesondere ein die wäßrige stromlose Palladiumplattierlösung, die in der JP-A1 24 280/1987 beschrieben ist und (a) eine Palladiumverbindung, (b) wenigstens eine aus Ammoniak und Aminverbindungen ausgewählte Verbindung, (c) eine organische Verbindung, die zweiwertigen Schwefel enthält, und (d) wenigstens eine aus unterphosphorige Säure-Verbindungen und hydrierten Borverbindungen ausgewählte Verbindung enthält, und die wäßrige stromlose Palladiumplattierlösung, die in der JP-A-2 68 877/1989 beschrieben ist und (a) eine Palladiumverbindung, (b) wenigstens eine aus Ammoniak und Aminverbindungen ausgewählte Verbindung, (c) eine zweiwertigen Schwefel enthaltende organische Verbindung und (d) wenigstens eine aus phosphoriger Säure und Salzen derselben ausgewählte Verbindung enthält.

Die stromlose Palladiumplattierung kann unter Berücksichtigung der zu verwendenden Plattierlösungen unter herkömmlichen Plattierbedingungen durchgeführt werden.

Die Dicke eines auf den Kupferteilen zu erzeugenden Palladiumüberzugs ist nicht speziell beschränkt, liegt jedoch geeigneterweise im Bereich von ungefähr 0,01 bis ungefähr 10 µm. Eine Dicke des Palladiumüberzugs von weniger als 0,01 µm verschlechtert die Lötbarkeit nach Wärmebehandlung und ist deshalb unerwünscht, wenn der Lötvorgang mehrmals wiederholt wird. Eine Dicke des Palladiumüberzugs von mehr als 10 µm führt zu keinen ernsthaften Problemen was das Funktionieren anlegt, ist aber unter Berücksichtigung der Kosten nicht wünschenswert.

Erfindungsgemäß wird wenigstens auf den Kupferteilen, die für die Anlötung von Elementen im Kupfer-Leitterschaltkreis vorgesehen sind, speziell auf Kontaktflecken im Fall der Oberflächenmontage und auf Anschlußflächen und in Löchern von Platten, die durchgehende Löcher aufweisen, ein stromloser Palladiumüberzug gebildet. Ein Palladiumüberzug kann auch auf anderen Kupferteilen gebildet werden, was aber vom Gesichtspunkt der Wirtschaftlichkeit aus nicht wünschenswert ist. Aus diesem Grund wird normalerweise auf der Platte, die einen Kupfer-Leitterschaltkreis aufweist, ein Lötresistmuster gebildet, und es wird nur auf den freigelegten Kupferteilen eine Palladiumplattierung durchgeführt. In diesem Fall wird es bevorzugt, vor der stromlosen Palladiumplattierung die Schicht von Kupferoxid durch leichtes Ätzen auf herkömmliche Art und Weise zu entfernen. Die leichte Ätzung kann unter herkömmlichen Bedingungen durchgeführt werden, wie z. B. durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung, die 150 g/l Ammoniumpersulfat enthält, bei ungefähr 30°C und für ungefähr 60 Sekunden, durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung, die 150 g/l Natriumpersulfat enthält, bei ungefähr 30°C für ungefähr 60 Sekunden, oder durch Eintauchen in eine wäßrige Lösung, die 11 Gew.-% Schwefelsäure und 3,8 Gew.-% Wasserstoffperoxid enthält, bei ungefähr 20°C für ungefähr 60 Sekunden. Die Verfahren zur Bildung eines Palladiumüberzugs sind nicht auf diejenigen beschränkt, bei denen eine stromlose Palladiumplattierung nach der Bildung eines Lötresistmusters durchgeführt wird, sondern schließen auch diejenigen ein, in denen ein stromloser Palladiumüberzug auf der gesamten Fläche des Kupfer-Leitterschaltkreises gebildet wird, gefolgt von der Bildung eines Resistmusters durch Lötmetallresist oder ohne, abhängig vom ins Auge gefaßten Zweck. Wenn Endglieder, Anschlußflächen oder dgl. mit Gold, Rhodium oder ähnlichen Edelmetallen in einem späteren Schritt plattiert werden, kann ein stromloser Palladiumüberzug nach der Bildung von Resist auf solchen Teilen erzeugt werden.

Ein stromloser Palladiumüberzug kann unter Verwendung einer Plattierlösung, wie z. B. derjenigen, für die oben Beispiele gegeben wurden, direkt auf der Kupferoberfläche gebildet werden. Vorzugsweise wird der stromlose Palladiumüberzug nach der Auftragung einer Katalysatorlösung, die Kupfer oder eine Kupferlegierung selektiv aktivieren kann, auf die Kupferoberfläche hergestellt. Die Initiierung der Palladiumabscheidung kann durch die Auftragung des Katalysators merklich beschleunigt werden. Geeignete Katalysatorlösungen können irgendeine der herkömmlichen sein, einschließlich ICP Accera (Warenzeichen, Produkt der Chemical Industry Co. Ltd.), usw.

Bei den erfindungsgemäßen Verfahren können andere Metalle, wie z. B. Nickel, durch stromlose Plattierungsverfahren zwischen Kupferoberfläche und Palladiumüberzug aufgetragen werden.

Ein zweites Verfahren der Plattierung der Kupferteile mit Palladium ist anwendbar, wenn eine Verdrahtungsplatte durch ein Musterplattierungsverfahren oder ein semi-additives Verfahren hergestellt wird. Dieses zweite Verfahren umfaßt die Bildung eines Musters aus Kupfer durch Elektro-Kupferplattierung, das Auftragen eines Palladiumüberzugs durch Elektro-Palladiumplattierung oder stromlose Palladiumplattierung auf dem Kupfermuster, das Entfernen des Resist für die Plattierung und das Ätzen des Kupfers, um die nicht benötigten Kupferteile zu entfernen, wobei der Palladiumüberzug als Ätzresist eingesetzt wird, wodurch ein Kupfer-Leitterschaltkreis, der mit Palladium plattiert ist, bereitgestellt wird.

Dieses zweite Verfahren wird auf dieselbe Weise wie das herkömmliche Musterplattierungsverfahren oder semi-additive Verfahren durchgeführt, mit der Ausnahme, daß beim zweiten Verfahren ein Palladiumüberzug gebildet wird. Gemäß dem Musterplattierungsverfahren kann das Kupfermuster auf die folgende Weise hergestellt werden. Ein Kupfer-plattiertes Laminat, bei dem Kupferfolien an einem Epoxidharz, Polyimid oder dgl. auf Glasfaserbasis befestigt sind, wird angebohrt, ein Kupferüberzug wird durch stromlose Kupferplattierung erzeugt, daraufhin wird die gesamte Oberfläche unter Verwendung eines Kupfersulfatbades, eines Kupferpyrophosphatbades oder

## DE 42 01 129 A1

dgl. mit Kupfer elektroplattiert, ein Resistmuster für die Plattierung wird unter Verwendung eines Trockenfilmverfahrens, eines Siebdruckverfahrens oder dgl. erzeugt, und ein Kupfermuster wird unter Verwendung eines Kupfervolltafbades oder einer ähnlichen Elektro-Kupfer-Plattierungsherstellung hergestellt. Gemäß dem semi-additiven Verfahren werden in einem Laminat, das eine Klebschicht vom Kautschuk-Typ ohne daran befestigte Kupferfolie aufweist, Löcher gebildet, wobei das Laminat unter Verwendung eines Phenolharzes auf Papierbasis, eines Epoxyharzes auf Papierbasis, eines Epoxyharzes auf Glasfaserbasis oder dgl. hergestellt wurde, die gesamte Oberfläche wird unter Verwendung einer stromlosen Kupferplattierung, einer stromlosen Nickelplattierung oder dgl. plattiert, ein Resistmuster für die Plattierung wird unter Verwendung eines Photoresists durch ein Siebdruckverfahren oder dgl. erzeugt, und ein gemusterter Kupferüberzug wird unter Verwendung einer Elektro-Kupferplattierung, wie z. B. eines Kupfersulfatbades, hergestellt.

Die Palladiumplattierung zur Herstellung eines Palladiumüberzugs auf dem Musterstück, der aus der Elektro-Kupferplattierung gebildet wird, kann entweder eine herkömmliche stromlose Palladiumplattierung oder eine herkömmliche Elektro-Palladiumplattierung sein. Geeignete stromlose Palladiumplattierungen schließen diejenigen ein, für die oben Beispiele gegeben wurden. Geeignete Elektro-Palladiumplattierungen sind nicht speziell beschränkt und schließen die herkömmlichen ein, die unter herkömmlichen Plattierungsbedingungen eingesetzt werden.

Wenn ein stromloser Palladiumüberzug gebildet wird, kann die Katalysatorlösung, die das Kupfer oder die Kupferlegierung, wie es (sie) in dem obigen Verfahren eingesetzt wird, selektiv aktivieren kann, vor der Plattierung mit dem Palladium auf die Kupferteile aufgetragen werden, wodurch die Initiierung der Palladiumabscheidung beschleunigt werden kann.

Gegebenenfalls können andere Metalle, wie z. B. Nickel, zwischen der Kupferoberfläche und dem Palladiumüberzug stromlos plattiert oder elektroplattiert werden.

Die Dicke des Palladiumüberzugs ist nicht speziell beschränkt und muß unter Berücksichtigung von zwei Faktoren ausgewählt werden, nämlich der Funktion des Palladiumüberzugs als Ätzresist für die Ätzung des nicht benötigten Kupfers und der Funktion desselben für den Schutz des Kupferschaltkreises, wenn Elemente nach der Bildung des Schaltkreises darauf befestigt werden. Die Dicke des stromlosen Palladiumüberzugs beträgt gewöhnlich wenigstens ungefähr 0,1 µm und die Dicke des Elektro-Palladiumüberzugs beträgt im allgemeinen wenigstens ungefähr 0,2 µm. Während die Obergrenze der Dicke des Palladiumüberzugs nicht speziell beschränkt ist, liegt eine bevorzugte Obergrenze unter Berücksichtigung der Kosten bei ungefähr 10 µm oder darunter. Wenn ein Nickelüberzug durch Plattieren als Unterschicht für den Palladiumüberzug gebildet wird, beträgt die Dicke des stromlosen Palladiumüberzugs geeigneterweise wenigstens ungefähr 0,05 µm und diejenige des Elektro-Palladiumüberzugs geeigneterweise wenigstens ungefähr 0,1 µm.

Der Plattier-Resist wird nach der Plattierung mit Palladium auf herkömmliche Art und Weise entfernt und das nicht benötigte Kupfer wird durch Ätzen entfernt, wobei man den Palladiumüberzug als Ätzresist verwendet, um einen Leiterschaltkreis zu bilden, wodurch eine Verdrahtungsplatte mit einem Palladiumüberzug auf dem Kupferschaltkreis hergestellt wird.

Gegebenenfalls wird ein Lötresistmuster auf herkömmliche Weise auf der durch das obenstehende Verfahren hergestellten Verdrahtungsplatte gebildet. Ein Lötresistmuster kann unter Verwendung eines herkömmlichen Resistmaterials durch ein photographisches Verfahren, ein Siebdruckverfahren oder dgl. erzeugt werden.

Die oben beschriebenen Verfahren führen zu Verdrahtungsplatten mit einem Palladiumüberzug, der auf wenigstens den Kupferteilen des Kupfer-Leiterschaltkreises gebildet ist, auf denen durch Lötung Elemente angebracht werden sollen. Erfindungsgemäß können Gold, Rhodium oder andere Edelmetalle gegebenenfalls vor oder nach der Bildung des Palladiumüberzugs durch Plattierung auf Endanschlüssen, Kontaktflächen und anderen Teilen abgeschieden werden. In diesem Fall kann ein Edelmetall direkt durch Plattierung auf dem Palladiumüberzug abgeschieden werden, während Nickel oder dgl. gewöhnlich durch Plattieren als Unterschicht abgeschieden wird. Gegebenenfalls können Nickel oder andere Edelmetalle nach der Entfernung des Palladiumüberzugs durch Plattieren abgeschieden werden. Letterdruck, Verarbeitung zum Zweck der Profileinstellung und dgl. können auf herkömmliche Art und Weise durchgeführt werden.

Bei der vorliegenden Erfindung werden Elemente (Teile) auf herkömmliche Weise auf der Platte befestigt. Z.B. werden diskrete Elemente auf einer Seite der Platte eingefügt; werden diskrete Elemente auf der Vorderseite eingefügt und die Chip-Teile werden auf der Rückseite oberflächenmontiert; werden diskrete Teile auf der Vorderseite eingefügt und die Chip-Teile werden auf beiden Seiten oberflächenmontiert. Diese Montageverfahren können auf herkömmliche Art und Weise durchgeführt werden.

Die Verdrahtungsplatten der vorliegenden Erfindung weisen einen oder mehrere Kupferschaltkreise auf, die zum Schutz derselben mit Palladium plattiert sind. Der Palladiumüberzug kann den Kupferschaltkreis effektiv schützen, selbst wenn dieser mehrmals zwecks Anbringung von Elementen z. B. durch Löten, erhitzt wird, und kann die Verschlechterung der Lötbarkeit oder der Verminderung der Reinigungsfähigkeit nach der Lötung verhindern. Die erfindungsgemäßen Verdrahtungsplatten erlauben eine Oberflächenmontage von Elementen mit hoher Stabilität, weil es praktisch keine Irregularität in der Dicke des Palladiumüberzugs gibt, d. es ist unwahrscheinlich, daß ihre durchgehenden Löcher verstopft werden oder daß sie einen Kurzschluß verursachen. Unter Verwendung des Palladiumüberzugs sowohl als Ätzresist für Kupfer als auch als Schutzüberzug können die Verfahren der vorliegenden Erfindung vorteilhafterweise auf den Schritt der Entfernung des Ätzresists verzichtet werden.

Die Verdrahtungsplatten der vorliegenden Erfindung weisen die oben erwähnten bemerkenswerten Vorteile auf. Insbesondere wenn diese Verdrahtungsplatten für die Montage mit hoher Dichte eingesetzt werden, die eine wiederholte Wärmebehandlung zwecks Lötung oder Verbinden mit einem Klebstoff beinhaltet, kann damit sehr effektiv die Verschlechterung der Lötbarkeit aufgrund der Oxidation des Kupfers verhindert werden.

Die folgenden Beispiele dienen zur weiteren Erläuterung der vorliegenden Erfindung. In den Beispielen

## DE 42 01 129 A1

wurden die folgenden Plattierlösungen und Plattierbedingungen für die Palladiumplattierung eingesetzt.

## Stromlose Palladiumplattierlösung (1)

Palladiumchlorid	0,01 Mol/l	9
Ethylendiamin	0,08 Mol/l	
Thiodiglykolsäure	20 mg/l	
Natriumhypophosphit	0,06 Mol/l	
pH	8	
Temperatur der Lösung	60°C	10

## Stromlose Palladiumplattierlösung (2)

Palladiumchlorid	0,01 Mol/l	15
Ethylendiamin	0,08 Mol/l	
Thiodiglykolsäure	20 mg/l	
Dimethylaminboran**	0,06 Mol/l	
pH	8	
Temperatur der Lösung	60°C	20

## Stromlose Palladiumplattierlösung (3)

Palladiumchlorid	0,01 Mol/l	25
Ethylendiamin	0,08 Mol/l	
Thiodiglykolsäure	30 mg/l	
Natriumphosphit	0,02 Mol/l	
pH	5	
Temperatur der Lösung	60°C	30

## Elektro-Palladiumplattierlösung (1)

Palladiumammoniumchlorid	6,25 g/l	35
Ammoniumchlorid	10 g/l	
pH	0,3	
Temperatur der Lösung	25°C	
Dk	0,5 A/dm <sup>2</sup>	40

## Elektro-Palladiumplattierlösung (2)

Palladiumnatriumchlorid	5 g/l	45
Natriumnitrit	15 g/l	
Natriumchlorid	37,5 g/l	
pH	6	
Temperatur der Lösung	40°C	50
Dk	0,5 A/dm <sup>2</sup>	

## Beispiel 1

Eine Probe eines Palladium-plattierten Kupferblattes wurde hinsichtlich der durch Wärmebehandlung bedingten Variation der Lötbarkeit durch das folgende Verfahren untersucht.

Ein gewalztes Kupferblatt (25 x 25 x 0,3 mm) wurde einer elektrolytischen Reinigung unterzogen und mit einer Säure gewaschen. Unter Verwendung einer jeden der stromlosen Palladiumplattierlösungen (1) bis (3) wurde ein Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von 0,1 µm erzeugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Proben wurden jeweils für 10, 30 oder 60 Minuten auf 230°C oder für 10 oder 30 Minuten auf 250°C erhitzt, um die Lötbarkeit der Proben vor und nach der Erhitzung zu untersuchen. Als Vergleich wurde eine Probe, die keiner Palladiumplattierung unterzogen worden war, in ähnlicher Weise getestet. Das Testverfahren war wie folgt. Die folgende Tabelle 1 zeigt die Testergebnisse.

## Test auf Lötbarkeit

Unter Verwendung eines Löt-Prüfgeräts, das von RHESCA Co., Ltd. hergestellt wird, wurde die Null-Kreuzzeit gemessen. Diese Null-Kreuzzeit ist definiert als die Zeitspanne (in Sekunden), die verstreicht, bis die

## DE 42 01 129 A1

Richtung der angewendeten Kraft des geschmolzenen Lötmetalls auf der Testprobe sich von aufwärts nach abwärts ändert und die zwei eingesetzten Kräfte in der Aufwärts- und Abwärtsrichtung im Gleichgewicht sind. Je kürzer die Null-Kreuzzeit ist, desto besser ist die Benetzbarkeit des Lötmetalls und somit die Lotbarkeit. Die Testbedingungen waren wie folgt:

Geschmolzenes Lötmetall: (63 Gew.-% Zinn/37 Gew.-% Blei, eutektisches Lötmetall);  $230 \pm 1^\circ\text{C}$   
 Eintauchtiefe: 12 mm  
 Eintauchgeschwindigkeit: 25 mm/sek  
 Eintauchzeit: 10 Sekunden  
 Gewichtszunahme: 2 g  
 Flußmittel: Solder Light MH-820V, hergestellt von Tamura Kaken Co., Ltd.

Tabelle 1

	Null-Kreuzzeit (sec) ohne Wärme- behandlung	Bedingungen der Wärmebehandlung 230°C			250°C	
		10 min	30 min	60 min	10 min	30 min
ohne Palladiumplattierung	2,04	7,25	10 <	10 <	10 <	10 <
stromlose Plattierlösung (1)	1,50	1,55	1,67	1,85	1,54	1,70
stromlose Plattierlösung (2)	1,28	1,30	1,40	1,42	1,35	1,50
stromlose Plattierlösung (3)	1,58	1,60	1,65	1,81	1,63	1,75

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß wenn ein Palladium-Überzugsfilm gebildet wurde, die Lotbarkeit durch die Wärmebehandlung nur geringfügig verschlechtert wurde.

## Beispiel 2

Ein gewalztes Kupferblatt wurde auf dieselbe Art und Weise wie in Beispiel 1 einer elektrolytischen Reinigung unterzogen und mit einer Säure gewaschen. Unter Verwendung einer Katalysatorlösung (einer wäßrigen Lösung von 200 ml ICP Accera (Warenzeichen: Produkt der Okuno Chemical Industry Co., Ltd.) pro Liter Wasser) wurde der Katalysator durch Eintauchen des Kupferblattes in die Lösung bei  $30^\circ\text{C}$  für 30 Sekunden dem Kupferblatt zugegeben. Daraufhin wurde unter Verwendung einer jeden der stromlosen Palladiumplattierlösungen (1) bis (3) ein Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von  $0,1 \mu\text{m}$  gebildet, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die für die Palladiumplattierung benötigte Zeit war kürzer als in Beispiel 1. Die so erhaltenen Proben wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 auf ihre Lotbarkeit vor und nach der Wärmebehandlung untersucht. Die folgende Tabelle 2 zeigt die erhaltenen Testergebnisse.

Tabelle 2

	Null-Kreuzzeit (sec) ohne Wärme- behandlung	Bedingungen der Wärmebehandlung 230°C			250°C	
		10 min	30 min	60 min	10 min	30 min
stromlose Plattierlösung (1)	1,45	1,48	1,61	1,70	1,55	1,63
stromlose Plattierlösung (2)	1,32	1,40	1,40	1,45	1,41	1,45
stromlose Plattierlösung (3)	1,55	1,68	1,70	1,75	1,62	1,72

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß bei Erzeugung eines Palladiumplattierfilms die Lotbarkeit durch die Wärmebehandlung nur geringfügig verschlechtert wurde.

## Beispiel 3

Auf dieselbe Weise wie in Beispiel 2 wurde dem Kupferblatt ein Katalysatorzugegeben. Daraufhin wurden Palladiumplattierfilme mit verschiedenen Dicken im Bereich von  $0,005$  bis  $10 \mu\text{m}$  unter Verwendung der stromlosen Palladiumplattierlösung (1) erzeugt. Die erhaltenen Testproben wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 1 auf ihre Lotbarkeit vor und nach der Wärmebehandlung untersucht, wobei die erhaltenen Ergebnisse in der folgenden Tabelle 3 zusammengefaßt sind.

## DE 42 01 129 A1

Tabelle 3

Dicke des Palladiumfilms ( $\mu\text{m}$ )	Null-Kreuzzeit (sec)		Bedingungen der Wärmebehandlung			10 min 30 min	5
	ohne Wärmebehand- lung	30 min	60 min	10 min	10 min		
0,005	1,51	3,45	5,00	7,28	4,12	7,98	
0,01	1,48	2,09	2,27	2,54	2,42	2,73	
0,02	1,45	1,58	1,57	1,80	1,72	1,84	10
0,05	1,52	1,50	1,60	1,70	1,68	1,74	
0,1	1,46	1,51	1,53	1,58	1,59	1,70	
0,2	1,53	1,50	1,62	1,65	1,53	1,68	
0,5	1,52	1,60	1,62	1,62	1,53	1,59	
1,0	1,44	1,44	1,45	1,59	1,59	1,62	15
10	1,43	1,50	1,51	1,69	1,53	1,55	

Die obigen Ergebnisse zeigen, daß wenn ein Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von 0,01  $\mu\text{m}$  oder mehr erzeugt wird, die Lötbarkeit durch die Wärmebehandlung nur geringfügig beeinträchtigt wird.

## Beispiel 4

Das in Beispiel 1 verwendete gewalzte Kupferblatt wurde einer elektrolytischen Reinigung unterzogen und mit einer Säure gewaschen. Daraufhin wurden unter Verwendung der stromlosen Palladiumplattierlösung (1) Palladiumplattierfilme nach jedem der folgenden Verfahren erzeugt. Die milde Ätzung wurde durch Eintauchen des Kupferblattes in eine wäßrige Lösung von 150 g Ammoniumpersulfat pro Liter Wasser bei 30°C für 60 Sekunden bewerkstelligt. Ein Katalysator wurde auf dieselbe Weise wie in Beispiel 2 zugefügt.

Verfahren 1  
Milde Ätzung — Waschen mit Säure — Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (0,1  $\mu\text{m}$ ) — Trocknung  
Verfahren 2  
Milde Ätzung — Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (0,1  $\mu\text{m}$ ) — Trocknung  
Verfahren 3  
Elektro-Kupferplattierung (10  $\mu\text{m}$ ) — Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (0,1  $\mu\text{m}$ ) — Trocknung  
Verfahren 4  
Elektro-Kupferplattierung (10  $\mu\text{m}$ ) — Milde Ätzung — Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (0,1  $\mu\text{m}$ ) — Trocknung  
Verfahren 5  
Zugabe von Katalysator — Stromlose Nickelplattierung (2  $\mu\text{m}$ ) — Waschen mit Säure — Palladiumplattierung (0,1  $\mu\text{m}$ ) — Trocknung

Nach Durchführung eines jeden der obigen Verfahren wurde jedes Kupferblatt unter denselben Bedingungen wie in Beispiel 1 einer Wärmebehandlung unterzogen und auf seine Lötbarkeit hin untersucht. Die Null-Kreuzzeit war im Bereich von 1,3 bis 1,8 Sekunden und demnach war die Lötbarkeit zufriedenstellend.

Wenn bei jedem der obigen Verfahren 1 bis 5 auf die Palladiumplattierung verzichtet wurde, zeigten alle Testproben Null-Kreuzzeiten von 10 Sekunden oder mehr nach der Wärmebehandlung, d. h., die Erwärmung der Proben auf 230°C für 30 Minuten oder mehr oder auf 250°C für 10 Minuten oder mehr führte zu einer merklich verschlechterten Lötbarkeit.

## Beispiel 5

In einem Kupfer-plattierten Glas-Epoxy-Laminat wurde ein Loch erzeugt und das Laminat wurde einer stromlosen Kupferplattierung und einer Elektro-Kupferplattierung unterzogen. Daraufhin wurde eine Ätzresistschicht auf dem Laminat gebildet und das Laminat wurde den Schritten der Ätzung, der Entfernung der Ätzresistschicht, des Lötresistdrucks, des Zeichendrucks und der Bildung der äußeren Gestalt unterzogen. Auf diese Weise wurden 50 Blätter von Kupfer-plattierten Verdrahtungsplatten mit durchgehenden Löchern hergestellt, von denen jedes eine Größe von 100 x 170 x 16 mm aufwies und für die Montage einer Mischung Elementen, die auf beiden Seiten befestigt werden sollten und von Elementen, die auf einer Seite eingefügt werden sollten, verwendet wurde und der folgenden Behandlung unterzogen wurde.

Eine Verdrahtungsplatte wurde durch Eintauchen gereinigt, mit einer Säure gewaschen und einer milden Ätzung unterworfen. Daraufhin wurde die Verdrahtungsplatte erneut mit einer Säure gewaschen und ein Katalysator wurde zugegeben. Unter Verwendung der stromlosen Palladiumplattierlösung (1) wurde ein Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von 0,1  $\mu\text{m}$  erzeugt und die plattierte Platte wurde mit Wasser gewaschen und getrocknet. Die milde Ätzung und die Zugabe des Katalysators wurden auf dieselbe Weise wie in Beispiel 4 durchgeführt.

Ein Lötpaste wurde auf einer Seite der Verdrahtungsplatte auf Kontaktstellen gedruckt und Teile, die auf der Oberfläche befestigt werden sollten, wurden darauf vorgesehen. Die Teile wurden durch Schmelzlötung, bei der die gesamte Oberfläche der Platte erhitzt wurde, an die Platte angelötet. Daraufhin wurden Teile desselben Typs auf ähnliche Weise durch Schmelzlötung auf der anderen Seite der Platte angelötet und dann wurden Teile, die

## DE 42 01 129 A1

eingesetzt werden sollten, durch Löten per Hand mit den anderen Teilen vereinigt. In allen Bereichen der 50 Blätter von Verdrahtungsplatten wurden zufriedenstellende Verbindungen gelötet, so daß die Ausschußrate 0 betrug.

## Beispiel 6

Unter Verwendung eines Kupfer-plattierten Glas-Epoxy-Laminats mit einer Größe von  $100 \times 170 \times 16$  mm wurde durch das folgende Verfahren eine Verdrahtungsplatte hergestellt, die eine Mischung von Teilen, die auf beiden Seiten befestigt werden sollten, und Teilen, die auf einer Seite eingesetzt werden sollten, umfaßte.

In dem Kupfer-plattierten Laminat wurde ein Loch gebildet und das Laminat wurde einer stromlosen Kupfer-Plattierung ( $0,5 \mu\text{m}$ ) und einer Elektro-Kupferplattierung ( $10 \mu\text{m}$ ) unterzogen. Daraufhin wurde eine Resist-Musterplattierung ( $20 \mu\text{m}$ ) durchgeführt. Darauf wurden Palladiumplattierfilme mit unterschiedlichen Dicken durch die folgenden Verfahren (A) bis (I) hergestellt.

Die Zugabe des Katalysators erfolgte auf dieselbe Weise wie in Beispiel 2.

Verfahren A

Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (stromlose Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren B

Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (stromlose Palladiumplattierlösung (2)) — Trocknung

Verfahren C

Zugabe von Katalysator — Palladiumplattierung (stromlose Palladiumplattierlösung (3)) — Trocknung

Verfahren D

Zugabe von Katalysator — stromlose Nickelplattierung ( $2 \mu\text{m}$ ) — Palladiumplattierung (stromlose Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren E

Elektro-Nickelplattierung ( $2 \mu\text{m}$ ) — Palladiumplattierung (stromlose Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren F

Palladiumplattierung (Elektro-Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren G

Elektro-Nickelplattierung ( $2 \mu\text{m}$ ) — Palladiumplattierung (Elektro-Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren H

Palladiumplattierung (Elektro-Palladiumplattierlösung (2)) — Trocknung

Verfahren I

Zugabe von Katalysator — stromlose Nickelplattierung ( $2 \mu\text{m}$ ) — Palladiumplattierung (Elektro-Palladiumplattierlösung (1)) — Trocknung

Verfahren J

Nach der Bildung eines Palladiumplattierfilms durch jedes der obigen Verfahren wurden die Entfernung des Resists für die Plattierung, die Entfernung des überschüssigen Kupfers durch Ätzung, das Drucken des Streusists, der Zeichendruck und die Bildung der äußeren Gestalt schrittweise ausgeführt, um eine Verdrahtungsplatte herzustellen.

Auf dieselbe Weise wie in Beispiel 5 wurden die auf einer Oberfläche zu montierenden Elemente durch Löten auf einer Seite mit der wie oben erhaltenen Verdrahtungsplatte verbunden und die Teile desselben Typs und Teile, die eingesetzt werden sollten, wurden durch Lötung auf der anderen Seite der Platte mit dieser verbunden.

Bei jedem der obigen Verfahren wurde die Dicke des Palladiumplattierfilms verändert, um das Auftreten von Korrosion auf den Musterteilen oder im Bereich des durchgehenden Loches zum Zeitpunkt des Ätzens des Kupfers zu überprüfen. Auch die Bildung von nicht zufriedenstellend verbundenen Teilen der auf der Oberfläche montierten angelöteten Elemente wurde überprüft. Die folgende Tabelle 4 gibt die Ergebnisse wieder.



## DE 42 01 129 A1

Tabelle 4

Verfahren	Dicke des Palladiumfilms ( $\mu\text{m}$ )	Korrosion des Musterteils oder des durchgehenden Loches durch die Ätzung	Nicht zufriedenstellende Verbindung durch Lötung	
A	0,05	beobachtet	—	5
	0,1	keine	keine	
	1	keine	keine	10
	10	keine	keine	
B	0,1	keine	keine	
C	0,1	keine	keine	
D	0,02	beobachtet	—	15
	0,05	keine	keine	
	0,1	keine	keine	
E	0,02	beobachtet	—	
	0,05	keine	keine	20
	0,1	keine	keine	
F	0,1	beobachtet	—	
	0,2	keine	keine	
	1	keine	keine	25
	10	keine	keine	
G	0,05	beobachtet	—	
	0,1	keine	keine	
H	0,1	beobachtet	—	30
	0,2	keine	keine	
I	0,05	beobachtet	—	
	0,1	keine	keine	

Wie die obigen Ergebnisse zeigen, kann das Auftreten von Korrosion zum Zeitpunkt der Ätzung und die Bildung von nicht zufriedenstellend verbundenen Teilen durch Lötung verhindert werden, wenn man einen Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von 0,1  $\mu\text{m}$  oder mehr im Falle der Verwendung einer stromlosen Palladiumplattierlösung oder mit einer Dicke von 0,2  $\mu\text{m}$  oder mehr im Falle einer Elektro-Palladiumplattierlösung direkt auf dem Kupfermetall bildet. Wenn unter Verwendung einer Nickelplattierlösung eine Unterschicht gebildet wird, reicht es aus, einen Palladiumplattierfilm mit einer Dicke von 0,05  $\mu\text{m}$  oder mehr im Falle der Verwendung einer stromlosen Palladiumplattierlösung oder einer Dicke von 0,1  $\mu\text{m}$  oder mehr im Falle einer Elektro-Palladiumplattierlösung zu erzeugen.

## Patentansprüche

1. Verdrahtungsplatte mit einem oder mehreren Kupfer-Leiterschaltkreisen, dadurch gekennzeichnet, daß sie auf wenigstens den Kupferteilen, die für die Montage von Elementen durch Löten vorgesehen sind, einen Palladiumüberzug aufweist.
2. Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte, dadurch gekennzeichnet, daß man durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferteilen der Platte, die einen oder mehrere Kupfer-Leiterschaltkreise mit einem auf diesen gebildeten Lötresistmuster aufweist, einen Palladiumüberzug aufträgt.
3. Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Stufen (i) Auftragung eines Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung auf den Kupferteilen der Platte mit einem oder mehreren Kupfer-Leiterschaltkreisen und (ii) fakultative Bildung eines Lötresistmusters.
4. Verfahren zur Herstellung einer Verdrahtungsplatte durch ein Musterplattierverfahren oder ein semi-additives Verfahren, dadurch gekennzeichnet, daß es umfaßt die Stufen (i) Bildung eines Musters aus Kupfer durch Elektro-Kupferplattierung, (ii) Auftragung eines Palladiumüberzugs durch stromlose Palladiumplattierung oder Elektro-Palladiumplattierung auf den Musterteilen aus Kupfer, (iii) Entfernung des Resists für die Plattierung, (iv) Ätzung des zu entfernenden Kupfers und (v) fakultative Bildung eines Lötresistmusters.

